

METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-BASED IONOMER COPOLYMER

Patent Number: JP2001226436

Publication date: 2001-08-21

Inventor(s): TATEMOTO MASANAGA

Applicant(s): DAIKIN IND LTD

Requested Patent: JP2001226436

Application Number: JP20000038704 20000216

Priority Number(s):

IPC Classification: C08F216/14; C08F214/18; C08F293/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sulfonic group-containing fluorine-based ionomer copolymer in a state of being readily purified.

SOLUTION: This method for producing a fluorine-based ionomer copolymer is characterized in that (i) a compound of the following formula (1) [M is an alkali metal or an alkaline earth metal; m is an integer of 1 to 4; n is 0, 1 or 2] is copolymerized with (ii) tetrafluoroethylene and (iii) at least one kind selected from the group consisting of hexafluoropropylene, chlorotrifluoroethylene, vinylidene fluoride, perfluoroalkyl vinyl ether ($CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$) and ethylene as a third monomer in the presence of a polymerization initiator.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226436

(P2001-226436A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl.
C 08 F 216/14
214/18
293/00

識別記号

F I
C 08 F 216/14
214/18
293/00

テマコード(参考)
4 J 0 2 6
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願2000-38704(P2000-38704)
(22) 出願日 平成12年2月16日 (2000.2.16)

(71) 出願人 000002853
ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル
(72) 発明者 建元 正祥
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(74) 代理人 100065215
弁理士 三枝 英二 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素系アイオノマー共重合体の製造法

(57) 【要約】

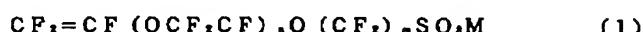
【課題】 スルホン酸基を含有するフッ素系アイオノマー
共重合体を容易に精製できる状態で得る。 *

* 【解決手段】 (i) 下記式(1)

【化1】

C F,

|



〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1~4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕
で表される化合物と、(ii)テトラフルオロエチレンと、
(iii)第三モノマーとしてヘキサフルオロプロピレン、
クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライ

ド、バーフルオロアルキルビニルエーテル($CF_2=CFOCF_2CF_2$)及びエチレンからなる群から選ばれる少なくとも
1種を重合開始剤の存在下に共重合することを特徴とするフッ素系アイオノマー共重合体の製造法。

1

2

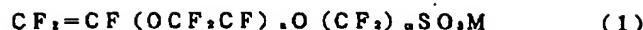
【特許請求の範囲】

【請求項1】(i)下記式(1)

CF₂

*【化1】

*



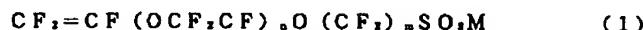
〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕で表される化合物と、(ii)テトラフルオロエチレンと、(iii)第三モノマーとしてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、バーフルオロアルキルビニルエーテル(CF₂=CFORf

※(Rfは炭素数1～5のバーフルオロアルキル基を示す。)及びエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種を重合開始剤の存在下に共重合することを特徴とするフッ素系アイオノマー共重合体の製造法。

【請求項2】(i)下記式(1)

CF₂

*【化2】



〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕で表される化合物と、(ii)テトラフルオロエチレンと、(iii)第三モノマーとしてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、バーフルオロアルキルビニルエーテル(CF₂=CFORf(Rfは炭素数1～5のバーフルオロアルキル基を示す。)及びエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種を重合開始剤及びヨウ素系化合物の存在下に共重合して、スルホン酸基を含有する含フッ素ポリマー鎖セグメントBを形成する工程；及び含フッ素ポリマー鎖セグメントBとテトラフルオロエチレンと、第三モノマーとしてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、バーフルオロアルキルビニルエーテル(CF₂=CFORf(Rfは炭素数1～5のバーフルオロアルキル基を示す。)及びエチレンからな

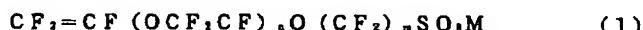
CF₂

★る群から選ばれる少なくとも1種を重合開始剤の存在下に反応させ、含フッ素ポリマー鎖セグメントBと異なる含フッ素ポリマー鎖セグメントAを形成する工程を含む、フッ素系アイオノマー共重合体の製造法。

【請求項3】第三モノマーがヘキサフルオロプロピレン及び/又はバーフルオロアルキルビニルエーテル(CF₂=CFORf(Rfは炭素数1～5のバーフルオロアルキル基を示す。)である請求項1又は2に記載の製造法。

【請求項4】請求項1又は2に記載の製造法により得られたフッ素系アイオノマー共重合体又はフッ素系アイオノマー共重合体の溶液又は分散液を限外濾過又は透析することにより、下記式(1)で表される化合物の未反応物を回収するとともに低分子量イオン性不純物質を除去する方法。

【化3】



〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スルホン酸基を含有するフッ素系アイオノマー共重合体の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素系アイオノマーとしては、ナフィオン(商標)、フレミオン(商標)などの過フッ素化ボ

☆リマー鎖にスルホン酸基ないしカルボキシル基を結合した共重合体が知られている。これらは主として食塩電解に利用されるイオン交換膜として開発され、化学センサ

40 ー、分離膜、高分子超強酸触媒をはじめ、燃料電池のプロトン輸送高分子電解質などとしての利用が検討されている。

【0003】このフッ素系アイオノマーとしては、WO 98/43952号パンフレットに下記式(1')

【0004】

【化4】

CF₂

【0005】〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。nは0、1又は2を示す。〕で表されるモノマー（以下、「Sモノマー」と略す）と他のモノマーとの共重合体が開示されている。

【0006】しかしながら、他のモノマーがテトラフルオロエチレンの場合、得られる共重合体の水性ディスパージョンは特にSモノマーが比較的少ない場合には不安定であり、特に大量に合成した場合、得られた共重合体の精製は容易ではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、容易に精製可能なフッ素系アイオノマー共重合体の製造法を提供するものである。

* 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に鑑み検討を重ねた結果、一般式(1)のSモノマーとテトラフルオロエチレンに加えて第三のモノマーを共重合させることにより、得られる共重合体の水性ディスパージョンの安定性が向上し、得られた三元以上の共重合体は限外濾過法や透析等により容易に残存モノマー等の低分子量イオン性不純物質を除去し、精製できることを見出した。

10 【0009】本発明は、下記の項1～項3に関する。

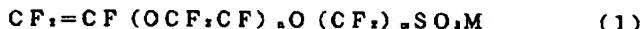
項1. (i)下記式(1)

【0010】

* 【化5】

CF_2

|



【0011】〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕で表される化合物と、(ii)テトラフルオロエチレンと、(iii)第三モノマーとしてヘキサフルオロブロビレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、バーフルオロアルキルビニルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFORf}$ (Rf は炭素数1～5のバーフルオロアルキル基を示す。))及びエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種を重合開始剤の存在下に共重合することを特徴とするフッ素系アイオノマー共重合体の製造法。

※示す。))及びエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種を重合開始剤の存在下に共重合することを特徴

20 とするフッ素系アイオノマー共重合体の製造法。

項2. (i)下記式(1)

【0012】

* 【化6】

CF_2

|



【0013】〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕で表される化合物と、(ii)テトラフルオロエチレンと、(iii)第三モノマーとしてヘキサフルオロブロビレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、バーフルオロアルキルビニルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFORf}$ (Rf は炭素数1～5のバーフルオロアルキル基を示す。))及びエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種を重合開始剤及びヨウ素系化合物の存在下に共重合して、スルホン酸基を含有する含フッ素ポリマー鎖セグメントBを形成する工程；及び含フッ素ポリマー鎖セグメントBとテトラフルオロエチレンと、第三モノマーとしてヘキサフルオロブロビレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、バーフルオロアルキルビニルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFORf}$ (Rf は炭素数1～5のバーフルオロアルキル基を示す。))及びエチレンから★

★なる群から選ばれる少なくとも1種を重合開始剤の存在

30 下に反応させ、含フッ素ポリマー鎖セグメントBと異なる含フッ素ポリマー鎖セグメントAを形成する工程を含む、フッ素系アイオノマープロック共重合体の製造法。

項3. 第三モノマーがヘキサフルオロブロビレン及び／又はバーフルオロアルキルビニルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFORf}$ (Rf は炭素数1～5のバーフルオロアルキル基を示す。))である項1又は2に記載の製造法。

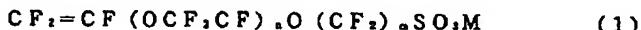
項4. 項1又は2に記載の製造法により得られたフッ素系アイオノマー共重合体又はフッ素系アイオノマープロック共重合体の溶液又は分散液を限外濾過又は透析することにより、下記式(1)で表される化合物の未反応物を回収するとともに低分子量イオン性不純物質を除去する方法。

【0014】

* 【化7】

CF_2

|

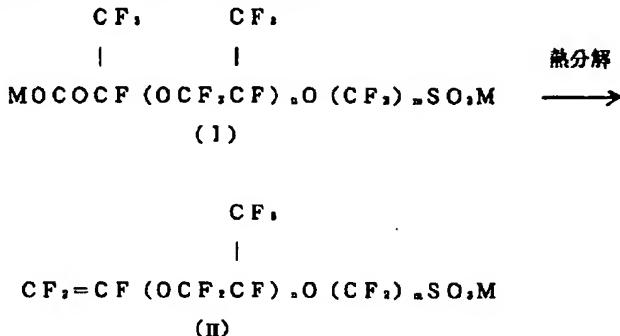


【0015】〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕

を示す。)

50 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の方法で用いられる一般式(1)で表される原料化合物は公知であり、例えばWO98/43952号パンフレットに記載の方法により製造できる。すなわち、下記のスキームに従い、対応する*



【0018】〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕

本発明の共重合体において、一般式(1)で表されるSモノマー、テトラフルオロエチレン(TFE)及び第三モノマーとしてのヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、バーフルオロアルキルビニルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFORf}$ Rfは炭素数1～5のバーフルオロアルキル基を示す。)及びエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種の比率は、Sモノマー：TFE：第三モノマー=5～49モル%：94～50モル%：0.5～20モル%である。ここで、第三モノマーは生成するポリマー溶液又はポリマー分散液を安定化するためにTFEに対して必要最小限の量を使用するのが好ましい。

【0019】本発明の製造法においては、ラジカル開始源の存在下に容易に共重合して製造することができ、ヨウ素系化合物の存在下に共重合することにより、フッ素系アイオノマープロック共重合体をも製造することができる。このヨウ素系化合物を用いるヨウ素移動重合法自体は公知である（例えば、高分子論文集 第49巻第10号（1992）765～783頁参照）。

【0020】用いるヨウ素系化合物としては、例えば1,3-ジヨードバーフルオロプロパン、1,4-ジヨードバーフルオロブタン、1,3-ジヨード-2-クロロバーフルオロプロパン、1,5-ジヨード-2,4-ジクロロバーフルオロベンタン、1,6-ジヨードバーフルオロヘキサン、1,8-ジヨードバーフルオロオクタン、1,12-ジヨードバーフルオロドデカンおよび1,16-ジヨードバーフルオロヘキサデカンなどのバーフルオロアルキレンジアイオダイド、 $\text{C F}_2=\text{C F I}$ や $\text{C F}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ などの不飽和結合を有するバーフルオロアルケニルアイオダイド、ジヨードメタン、1,2-ジヨードエタンが挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用

* 原料の熱分解により製造できる。

【0017】

【化8】

することもできる。なかでも1,4-ジヨードバーフルオロブタンが好ましい。ヨウ素化合物の量は、各モノマーの合計重量に対して0.01～1重量%である。

【0021】本発明の製造法で使用する重合開始剤は、20 従来からフッ素系ポリマーの重合に使用されているものと同じものであってよい。これらの開始剤には有機及び無機の過酸化物並びにアゾ化合物がある。代表的な開始剤として、過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム(APS)が挙げられる。APSは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類、バーフルオロアルキルスルフィン酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。重合開始剤の量は、各モノマーの合計重量に対して0.01～1重量%である。

【0022】ブロック共重合体を製造する場合には、少なくとも2段階の反応で行われる。

【0023】ブロック共重合体の製造法を、下記の実施例1の1)段階～4)段階を取り説明する。

【0024】実施例1)段階は、本発明で製造される共重合体のシード(種)を調製する段階で、この段階によりI-A-Iなる低分子量でポリマー鎖末端にヨウ素を結合したポリマー微小粒子よりなるミセル状溶液(ないしゾル)、場合によりディスパージョンが生成すると40 考えられる。ここで発生する微小粒子が次の2)～3)段階へ移る。この2)段階～3)段階は、Sモノマーの仕込量が少し異なるが基本的にはSモノマーをできるだけ多く含有したポリマー鎖セグメント-B-を調製する。生成するポリマーはI-B-A-B-Iとなる。I-A-Iの段階でできるだけ多くの微小粒子を作つておくことにより2)段階～3)段階(これは同じ工程でI-B-A-B-Iの-B-部分の分子量とポリマー全体のSモノマー含有量を増加していく過程)の工程で重合反応速度が本来遅くなるところを減速させない効果がある。こうしてポリマー分子(I-B-A-B-

1) 全体の分子量を増加させてから4)段階に入り、この段階でいったん3倍に希釈してSモノマーの濃度を低下させ、1)段階と同程度に設定し、1)段階と同程度の組成の水不溶性の結晶化可能なポリマー鎖セグメント-A'-Iを形成させて、結果としてI-A'-B-A-B-A'-Iの形のブロック共重合体とすることができます。1)段階の-A'-Iとほぼ同じ組成を設定しているが、分子量が小さいため、場合により水溶性となることもある。

【0025】一般にポリマー鎖セグメントAの分子量は約5000～100万であり、ポリマー得量とヨウ素系化合物仕込量の比により調節され得る。また、ポリマー鎖セグメントBとポリマー鎖セグメントA+A'の重量比は、(98:2)～(5:95)、好ましくは(95:5)～(40:60)の範囲で自由に選択できる。ブロック共重合体全体の分子量は、約5000～約300万である。

【0026】得られた共重合体またはブロック共重合体は、安定な水性ディスパージョンとして得られ、原料であるSモノマー等の未反応物、及び低分子量のイオン性不純物質（たとえば、重合開始剤やその分解物）を限外濾過等により容易に除去することができる。

【0027】本発明の共重合体は、Sモノマーとテトラフルオロエチレンと上記第三モノマーの少なくとも1種を一定の比率で共重合してもよく、Sモノマーの比率の高いセグメントと、Sモノマーの比率を順次低減したセグメントを連結した2以上のブロック共重合体又はグラフト共重合体であってもよい。グラフト共重合体はヨウ素系化合物としてCF₂=CFCF₂CF₃Iなどを採用した場合に得ることができる。

【0028】本発明の方法により製造されるアイオノマーは、例えば選択的イオン透過性、立体特異性などのイオン交換膜、センサー、選択透過膜、触媒、固体電解質やそれを用いた燃料電池などへの利用に際して有利で特異な性能を与える。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、強酸性フッ素系高分子電解質として有用なスルホン酸基を含有するフッ素系アイオノマー共重合体を容易に精製可能な状態で得ることができる。特にフッ素系アイオノマーブロック共重合体は、結晶性で結果的にスルホン酸基を含有する含フッ素ポリマー鎖セグメントをも含むポリマー分子全体を、その結晶部分により拘束して成形体の機械的強度を増大するという効果を有する。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明する。

参考例1

攪拌翼、温度計、窒素ガス(N₂ガス)導入口、還流冷却管を付した1リットルのフラスコに300gの新しく

精留により精製したCl(CF₂CFCl)Clと脱水したジグライム4gを入れ、乾燥N₂ガスを50mL/分で導入しながら攪拌下に、粉末状として130°Cで2時間加熱脱水したNaOCOCF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃Na 240gを湿気を吸収しないよう注意して素早く仕込み、直ちにマントルヒーターで加热を開始した。20分後に200°Cに達したところで還流が開始し、さらに5分後に還流冷却管上より放出されるガス量が急激に増加するのを認めた。約20分程度反応を継続後、ガスの発生がほぼ見られなくなったところでマントルヒーターのスイッチを切り、氷冷浴中で5分間フラスコを室温まで急冷した。反応温度は最高で207°Cであった。

【0031】Cl(CF₂CFCl)Cl中に分散した褐色粒状粉末をガラスフィルターで濾過し、少量のHCFC225で洗浄後、風乾して若干着色した粒状粉末を収得した。次に、該粒状粉末を純水200mLに溶解し、10%NaOH水溶液でpH=7に調整後、再度濾別して濾液を採取した。フィルター上の白色残渣はNaFであった。濾液をエバボレーターにかけ、水分を蒸発して全体がほぼ湿潤状態で固化した時点で、いったん5°Cの冷蔵庫で1時間保冷後、ガラスフィルター上に移し、約2時間室温大気中で減圧濾過処理した。徐々に褐色の液体がしみ出し、フィルター上には白色結晶性粉末が残存した。得られた白色結晶性粉末を水から再結晶して目的とするCF₂-CFOCF₂CF₂SO₃Na(Sモノマー)を得た。

実施例1

1) 温度計鞘管、ガス導入管を備えた5Lのステンレス製耐圧反応槽に純水2L、過硫酸アンモニウム(APS)0.1g、参考例1で得たSモノマー60g、1,4-ジヨードバーフル

30 オロブタン0.6gを入れ、攪拌下に内部空間をヘキサフルオロプロピレン(HFP)で微加圧／真空の繰り返しにより置換後、ヘキサフルオロプロピレンガスにより0.3MPaまで加圧、次にテトラフルオロエチレン(TFE)で1MPaまで加圧した後、60°Cまで昇温した。30分後に圧力は1.15MPaに達した後、直ぐに圧力降下が始まるので、0.1MPaの圧力低下の後20°C以下まで降温し、放圧していく。重合反応を停止した。生成物は透明ディスパージョン状である。本段階はいわゆる“種重合”で主として安定なディスパージョンの核を得ることを目的としている。

40 2) 1)で生成したディスパージョンにSモノマー80g、APS 0.05gを添加し、pHを7.5に調整後、1)と同じ操作で重合反応を開始した。60°Cで昇温後直ちに圧力降下が始まるので、8時間後に0.16MPaの圧力低下があったところで重合を停止したところ、1)と同様に無色透明のディスパージョンが得られた。

3) 2)に続いてSモノマー50g、APS 0.1gを追加し、2)と同様の重合操作を2回繰り返し、16時間の後に重合を終了して無色透明のディスパージョン2160gを得た。

このディスパージョンは非常に安定で、塩酸やカリ明礬溶液などの電解質溶液を添加しても凝析しないので、そ

の一部から水分を蒸発させた後十分に乾燥し、これからアセトンで未反応のSモノマーを溶解回収して、物質収支によりポリマー得量とポリマー中のSモノマー含有量を算出すると、各々157g及び25.7モル%であった。

4) 3)のディスバージョン330gを純水で3倍に希釈し、APS 0.1gを添加し、1)~3)と同じ反応槽に仕込み、同様の操作で空間をHFPガスで置換後、0.45MPaに加圧し、さらにTFEガスで0.9MPaまで昇圧し、60°Cに昇温したところ直ちに圧力降下が始まった。4時間後に0.06MPaの圧力降下があったところで、20°Cに降温、放圧して重合反応を終了した。生成物は若干白濁した透明なディスバージョンであった。

【0032】このディスバージョンの一部を蒸発乾固し、アセトンで抽出してSモノマーを回収した結果から、ポリマー得量は81gであり、ポリマー中のSモノマー含有量は7.8モル%であった。本ポリマーはブロック共重合体と考えられる。得られたディスバージョンの¹⁹F-NMRを図1、視差熱重量分析(DTGA)の結果を図2に示す。ディスバージョンでも¹⁹F-NMRスペクトルが得られ、また官能基がSO₃Na型である本発明のポリマーの熱安定性が良好であることが明らかになった。

比較例1

HFPをコモノマーとして利用しない以外は、実施例1と同様にしてTFEとSモノマーの共重合体を得ることがで*

*きる。得られる2元系共重合体は、生成ディスバージョンが不安定で長時間の重合反応により共重合体の凝析が起こりやすい。また、該2元系共重合体のディスバージョンは不安定であるため、限外濾過法や透析により精製する過程で共重合体の沈降が起こりやすく、限外濾過法や透析による未反応のSモノマーの除去、濃縮が困難である。

実施例2

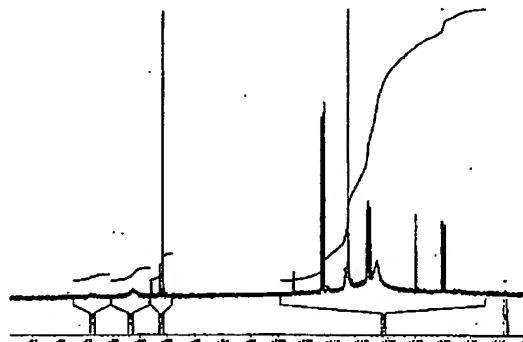
実施例1の1)~4)の各段階で生成するディスバージョンは極めて安定であるため限外濾過法の適用により未反応の残存Sモノマーを回収することができる。アミコン社のCentriprep(登録商標)のセルに実施例1の3)及び4)で生成したディスバージョンを入れ、室温1500Gの遠心分離条件下で処理すると、Sモノマーのみ限外濾過膜を透過する。更にディスバージョンをセルに追加して数回繰り返した後、次に純水を添加しながら同法を継続したところ、Sモノマーはほぼ完全に除去され、かつ、ポリマー濃度が60%の濃縮ディスバージョンを得ることができた。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたディスバージョンの¹⁹F-NMRを示す。

【図2】実施例1で得られたディスバージョンの視差熱重量分析(DTGA)の結果を示す。

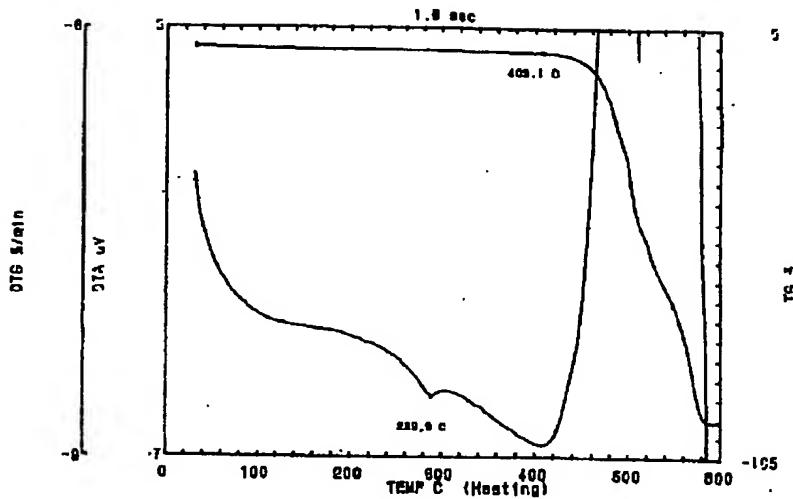
【図1】



(7)

特開2001-226436

【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J026 HA03 HA09 HA12 HA20 HA22
HA23 HA29 HA38 HB03 HB09
HB20 HB22 HB23 HB29 HE01
HE02
4J100 AA02R AC24R AC26Q AC27R
AC31R AE38P AE39R BA56P
BB07P CA04 CA05 GB12
JA16